PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No.	:	N/A	Confirmation No.	: N/A
Applicant	:	FRANZ-JOSEF WETZEL, et al.		
Filed	:	DECEMBER 12, 2003		
TC/A.U.	:	N/A		
Examiner	:	N/A		
Docket No.	:	080437.52814US		
Customer No.	:	23911		
Title	:	FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING SUCH A FUEL CELL		

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

December 12, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 101 28 786.0, filed in Germany on 13 July 2001, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original foreign application.

Respectfully submitted,

Gary R. Edwards
Registration No. 31,824

CROWELL & MORING, LLP
Intellectual Property Group
P.O. Box 14300
Washington, DC 20044-4300
Telephone No.: (202) 624-2500
Facsimile No.: (202- 628-8844)
GRE:kms
2100956

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:	101 28 786.0
Anmeldetag:	13. Juni 2001
Anmelder/Inhaber:	Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft, München/DE; Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt eV Institut für Technische Thermodynamik, Stuttgart/DE; Rhodius GmbH, Weißenburg i Bay/DE.
Bezeichnung:	Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung einer solchen Brennstoffzelle
IPC:	H 01 M 8/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag
Faust

A 9161
06/00
EDV-L

Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung einer solchen Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind bekannterweise elektrochemische Energiewandler, die chemische Energie direkt in elektrischen Strom umwandeln. Dazu werden Einzelzellen kontinuierlich Brennstoff auf einer Anodenseite und Sauerstoff bzw. Luft auf einer Kathodenseite zugeführt. Das Grundprinzip ist durch die räumliche Trennung der Reaktionspartner durch einen Elektrolyten gekennzeichnet, welcher zwar für Ionen oder Protonen leitfähig ist, nicht aber für Elektronen. Oxidations- und Reduktionsreaktion laufen dadurch an örtlich unterschiedlichen Stellen ab (Anode/Kathode), wobei der so verursachte Elektronenaustausch zwischen Oxidations- und Reduktionsmittel über einen äußeren Stromkreis erfolgt. Insofern ist die Brennstoffzelle Teil eines Stromkreises. Eine Brennstoffzelle besteht in Abhängigkeit von der erwünschten Leistung und Spannung aus mehreren parallel und/oder seriell verschaltbaren Einzelzellen, die jeweils aus einer Elektrolyt-Elektroden-Einheit (CEA = cathode-electrolyt-anode) bestehen. Mittels elektrisch leitfähiger End- oder Zwischenplatten (sog. Bipolar-Platten) werden die Einzelzellen miteinander verbunden und zu einem Stapel (sog. Stack) zusammengefasst.

Bei bisherigen Konzepten werden die gasförmigen Reaktanden über in die Bipolar-Platten eingefräste Rillen auf den Elektrodenoberflächen der Reaktionsschichten verteilt. Die Herstellung dieser Fräsrillen ist sehr kostspielig. Gleichzeitig weisen solchermaßen hergestellte Brennstoffzellen infolge der großflächigen Abdeckung

der Reaktionsschichten und der damit verbundenen Behinderungen des Stoffaustausches eine geringe gravi- und volumetrische Leistungsdichte auf.

Überdies wurden die Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Beschichtungen bisher zumeist auf ein poröses Substrat aufgebracht, das als Trägerschicht diente. Bei einem solchen Aufbau einer Einzelzelle treten bei Betrieb thermomechanische Spannungen auf, die durch unterschiedliche Wärmeausdehnungen der Kathoden-, Elektrolyt- und Anodenschichten einerseits und dem porösem Substrat andererseits herrühren. Überdies treten durch verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten über eine Einzelplatte hinweg unterschiedliche Reaktionstemperaturen auf, die ebenfalls zu thermomechanischen Spannungen führten. Als Folge von diesen thermomechanischen Spannungen kam es zu beträchtlichen Funktionsbeeinträchtigungen in Folge von Beschädigungen der Einzelzelle kommen. Insbesondere beim Einsatz im kraftfahrzeugtechnischen Bereich, bei dem zusätzlich Belastungen durch Erschütterungen während einer Fahrt auftreten, wird diese Problematik noch verschlimmert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Brennstoffzelle und ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, bei der bzw. mit dem die vorgenannten Probleme beseitigt und eine kostengünstige Herstellungsweise gewährleistet werden können.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen 1 und 21 genannten Merkmale gelöst.

Ein Kerngedanke der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines metallischen Gestrickes als Trägermaterial für eine Einzelzelle, auf der die Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit aufgebracht ist. Die Verwendung des metallischen Gestricks als Trägerstruktur bringt in den verschiedensten Bereichen erhebliche Vorteile mit sich. Ein Hauptvorteil des Gestrickes ist seine freie Beweglichkeit in allen drei Dimensionen, was ihm eine dreidimensionale Elastizität und Beweglichkeit verleiht. So können unterschiedliche Wärmedehnungen der Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Beschichtung zu den umliegenden metallischen Strukturen durch Verformung oder Verschiebung der einzelnen Schlingen des Gestricks ausgeglichen werden. Insbe-

sondere die für keramische Strukturen kritischen Zugspannungen werden auf einem zulässigen Niveau gehalten.

Überdies bietet sich mit dem Gestrick die Möglichkeit einer Verteilung der gasförmigen Reaktanden über die Trägerstruktur selbst an, da das Gestrick strömungsdurchlässig ist. Durch einen entsprechenden Aufbau und eine unterschiedliche Ausbildung des Gestricks können Gradierungen in den verschiedenen Ausdehnungsrichtungen erreicht werden, so dass die Strömungsquerschnitte in weiten Bereichen veränderbar sind. So kann das Gestrick z.B. in seiner Dickenrichtung gradiert sein, wobei dann der wirksame Strömungsquerschnitt innerhalb des Gestrickes zu der Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Schicht hin abnimmt. Dies kann durch eine Veränderung der Maschenweite, der Drahtstärke, der Bauteildichte, der Maschenform, der Schlingenwölbung und/oder der Oberflächenbeschaffenheit der Drähte erreicht werden. Es ist je nach gewünschten Strömungseffekten nur das entsprechende Strickverfahren anzupassen, so dass die Drähte entsprechend miteinander verstrickt werden. Auch ist es möglich, eine Gradierung des Gestrickes in einer Richtung parallel zu der Ebene der späteren Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Schicht zu erreichen, durch eine solche Veränderung des Strömungsquerschnittes in die spätere Strömungsrichtung der Reaktanden und Reaktionsprodukte kann eine Homogenisierung der Stoffumsätze und der Energiefreisetzung erreicht werden, da beispielsweise mit einer Strömungsaufweitung in Strömungsrichtung die wegen der Geschwindigkeitsabnahme für verlängerte Reaktionszeiten sorgenden Effekte wegen verarmter Medien ausgeglichen werden können. Wiederum kann die Gradierung, also die Strömungsquerschnittsveränderung, in Richtung der späteren Strömungsrichtung eines Reaktanden durch entsprechende Ausbildung des Gestricks erreicht werden, also durch unterschiedliche Maschenweite, Drahtstärke, Bauteildichte, Maschenform, Schlingenwölbung und/oder Oberflächenbeschaffenheit der Drähte.

Alternativ ist es natürlich auch möglich, veränderte Strömungsbedingungen durch Einprägen oder Einpressen (Profilierung) von entsprechenden Kanälen auf oder in das Gestrick zu bewirken. Dieses Einprägen oder Einpressen von Kanälen auf der Gestrickoberfläche kann beispielsweise mittels Stempeln oder Rollen erfolgen.

Die Gestrickdrähte können bei einer bevorzugten Ausführungsform aus Nickel, ferritischen oder austenitischen Legierungen sowie aus einem Material bestehen, die diese Elemente oder Legierungen enthalten. Beispielsweise kann NiFe22, Inconel, FeCrAloy oder Edelstahl verwendet werden.

Die Gestrickdrähte sind vorzugsweise mit korrosionsbeständigem Material überzogen, um auch bei Hochtemperaturbrennstoffzellen eine Korrosion durch die gasförmigen Reaktanden zu verhindern. Überdies ist es ferner möglich, Drähte aus unterschiedlichem Material zu kombinieren. Dies kann sowohl kontinuierlich innerhalb des Drahtes passieren. Überdies können mehrere Drähte zusammengefügt werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen der Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Schicht auf das Gestrick ist die Wahl eines thermischen Beschichtungsverfahrens. So kann z.B. ein Flammspritzverfahren (einfaches Flammspritzen; High Velocity Oxygen Flame Spraying) oder ein Plasmaspritzverfahren (atmosphärisches Plasmaspritzen, Vakuumplasmaspritzen, Low Pressure Plasma Spraying) verwendet werden. Die Plasmen können beispielsweise mittels einer Gleichspannung oder durch induktive Hochfrequenzanregung erzeugt werden, wobei es möglich ist, zur Schichterzeugung Pulver, Suspensionen, flüssige und/oder gasförmige Ausgangsstoffe heranzuziehen. Bei der Verwendung eines Vakuum-Plasma-Spritz-Verfahrens oder eines Low Pressure Plasma Spraying Verfahrens können die Plasmaquellen mit Hochgeschwindigkeitsdüsen versehen sein, wobei dann bei einem Reaktordruck im Bereich unter 1 bar, beispielsweise zwischen 50 und 300 mbar die Erzeugung sehr dichter Schichten möglich ist.

Vorzugsweise wird mit dem Beschichtungsaufbau der Zellenanode auf der Gestrickseite, insbesondere einer verdichteten Gestrickseite, begonnen. Als Anodengrundmaterial kann beispielsweise Nickel oder eine NiAl-Legierung im Gemisch mit ZrO_2 dienen. Im Fall der NiAl-Legierung kann das Aluminium dann beispielsweise mit einer Kalilauge herausgelöst werden, so dass eine fest gebundene, hochleitende, hochporöse Nickel-ZrO_2-Verbundschicht entsteht.

Um beispielsweise ein Plasmaspritzverfahren zum Aufbringen einer Elektrode (Anode oder Kathode) auf das Gestrick verwenden zu können, muss die entsprechende

Gestrickseite vorher entsprechend präpariert werden, um zu verhindern, dass Elektrodenmaterial beim Aufspritzen zu weit in das Gestrick eindringt und dieses verstopft. Zu diesem Zweck können sog. „Spritz-Sperren", „Strahl-Bremsen" oder „Strahl-Stopper" verwendet werden. Diese Bezeichnungen sind alle auf Maßnahmen gerichtet, bei denen auf oder im Bereich der Gestrickoberfläche, auf der die Anode (evtl. auch die Kathode) aufgebracht wird, eine Lage angeordnet ist, die das Durchspritzen oder Durchstrahlen des Gestrickes verhindern. Zur Herstellung einer solchen Spritzsperre können beispielsweise zusätzliche Drähte in Oberflächennähe des Gestrickes eingewoben oder eingestrickt werden, die aus herauslösbarem Material bestehen, so dass sie später wieder entfernt werden. Als Material für solche Drähte eignet sich beispielsweise Aluminium, welches sich durch die Verwendung von Kalilauge wieder auswaschen lässt. Überdies können die „Drähte" aus Kohlenstoff bestehen, welcher bei erhöhter Temperatur, beispielsweise unter Verwendung von Sauerstoff oder Wasserstoff, entfernt werden kann.

Ferner ist es möglich, als Strahlstopper auf der späteren Anodenseite des Gestrickes eine Graphitschlempe einzubringen, die getrocknet und nach dem Beschichtungsvorgang der Anode wieder ausgebrannt oder sonst wie entfernt wird. Anstatt der Graphitschlempe kann auch eine Graphitfolie verwendet werden, die in die erste Gestricklage eingefügt (z.B. eingewalzt) wird, wobei zur Sicherstellung der elektrischen Kontaktierung zwischen einer Elektrode und der obersten Drahtschlingen letztere z.B. freigebürstet werden müssen. Auch die Verwendung einer keramischen Schlempe im Bereich der groben Gestrickstruktur ist möglich. Diese keramische Schlempe kann nach der Herstellung der Einzelzelle wieder ausgewaschen werden. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gestrick auf einem dichten unbeschichtbaren Untergrund aufgelegt und von der gegenüberliegenden Seite mit einem thermischen Spritzverfahren durchstrahlt wird, so dass eine Deposition im Bereich des dichten Untergrundes stattfindet. Dieses Verfahren hätte den Vorteil, dass als Durchstrahlmaterial bereits ein Anodenmaterial verwendet werden kann, so dass ein späteres Entfernen einer Strahlbremse nicht mehr notwendig ist.

Um eine glatte Anodensubstratoberfläche zu erhalten, kann das Gestrick bei dem Plasmaspritzverfahren über eine konvexe Untergrundoberfläche gespannt werden.

Zur Verbesserung der Gestrickstabilität, der Gestrickmaßhaltigkeit und vor allem zur Erreichung eines möglichst niedrigen elektrischen Widerstands innerhalb des Gestrickes sind die einzelnen aneinanderliegenden Drähte an ihren Berührpunkten vorzugsweise fest miteinander zu verbinden. Diese Verbindung kann durch Verkleben, Verlöten, Versintern oder Verschweißen erfolgen. Die Verschweißung kann beispielsweise über ein Widerstandsschweißen erreicht werden, indem ein Stromimpuls mit Hilfe zweier metallischer Elektroden an der Ober- und Unterseite des Gestricks dieses durchströmt. Vorzugsweise erfolgt diese Verschweißung in einer Schutzgasatmosphäre. Als Schweißelektroden können Linearelektroden, Platten oder Rollen verwendet werden. Zur Vermeidung des Anschweißens des Gestricks an die Elektroden sollten die Elektrodenoberfläche entsprechend beschaffen sein, beispielsweise entsprechende Überzüge aufweisen, die ein Verschweißen verhindern oder einen möglichst niedrigen Übergangswiderstand zum Gestrick haben, so dass an der Berührungsfläche kaum ohmsche Wärme frei wird. Um vor allem den thermischen Belastungen während des thermischen Beschichtungsvorganges gerecht zu werden, können Maßnahmen zur Erhöhung der Festigkeit des Gestricks ergriffen werden. Damit wird eine Ausbeulung und ein Verzug des Gestricks, welches z.B. unter einer Zugbelastung steht, vermieden. Solche festigkeitserhöhende Elemente können beispielsweise metallische Drahtgerippe oder Drahtgitter oder der Einbau von Längsdrähten sein. Dabei kann der Drahtabstand beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 20 mm gewählt werden. Überdies ist es auch möglich, eingewobene Randleisten oder Randstreifen, beispielsweise aus Metallfolie, zur Erhöhung der Gestrickfestigkeit zu verwenden. Die Randleisten oder Randstreifen könnten nach dem Beschichtungsvorgang dann abgetrennt oder zur Randabdichtung der Zelle verwendet werden.

Wie oben bereits erwähnt, kann sich neben der Querschnittsveränderung des Drahtes auch die Materialzusammensetzung des Gestricks lokal ändern. Damit ließe sich auch die interne Gasreformierung auf der Anodenseite steuern, die endotherm abläuft und vor allem von Nickel bewerkstelligt wird. Ein verminderter Nickel-Oberflächenanteil im Brenngaseinlauf moderiert den Reformierungsvorgang und damit die Abkühlung, die lokal eine Leistungsreduktion der Zelle verursacht. Struktur und Materialzusammensetzung des Gestrickes sind daher generell Parameter, mit

denen eine Vergleichmäßigung des Reformiervorganges, der Stoffumsetzung und der Leistungsfreisetzung der Zelle erreicht werden können.

Der Aufbau der oben beschriebenen Einzelzelle ermöglicht einen besonders effizienten Herstellungsprozess. Dieser Herstellungsprozess kann kontinuierlich ablaufen. So wird aus einem einzelnen Draht zunächst ein Gestrickband kontinuierlich hergestellt, in dem die gewünschten Gradierungen und Verschweißungen der Drahtschlingen-Kreuzungspunkte realisiert werden. Das Gestrickband wird kontinuierlich weiter bearbeitet, wobei kontinuierlich nacheinander die verschiedenen Anoden-, Elektroden- und Kathodenschichten aufgebracht werden. Schließlich sind die Einzelzellen aus diesem Brennstoffzellenband durch Schneiden konfektionierbar.

Ein konkretes Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung, insbesondere des vorliegenden erfinderischen Verfahrens wird nachfolgend und mit Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben. Die Zeichnungen zeigen dabei in

Fig. 1 eine schematische Teilschnittansicht durch eine auf einer Bipolarplatte angeordnete Einzelzelle,

Fig. 2 eine Draufsicht auf ein Gestrick mit eingeprägten divergenten Strömungskanälen und

Fig. 3 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Herstellverfahrens.

In Fig. 1 ist der Aufbau einer erfindungsgemäßen Einzelzelle in einer Teilschnittansicht dargestellt, aus denen sich ein Stack einer gesamten Brennstoffzelleneinheit zusammensetzt. Die Einzelzelle umfasst ein Gestrick 10 aus metallischem Draht 12, welches als Trägerstruktur für die darüber angeordnete Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Einheit (CEA; C= Cathode, E = Electrolyt, A = Anode) dient. Der Draht besteht aus einer Nickellegierung, so dass eine Korrosionsbeständigkeit gegenüber den später eingeleiteten Reaktanden gegeben ist. Das Gestrick ist hinsichtlich seiner Dicke also in Richtung zur CEA-Schicht wie auch in Strömungsrichtung der ein-

zelnen Reaktanden bzgl. des Strömungsquerschnittes gradiert, wobei vorliegend (nicht ersichtlich) die Maschendichte zur Erreichung der Gradierung verändert ist.

Da es sich vorliegend um die Einzelzelle einer sog. SOFC (Solid Oxid Fuel Cell), und damit um eine Hochtemperaturbrennstoffzelle, handelt, wird als Elektrolyt beispielsweise der keramische Festkörper ZrO_2 mit (Y_2O_3) Stabilisierung verwendet. Dieser Elektrolyt ist für Sauerstoff-Ionen leitend . Für die Anodenschicht ist vorliegend beispielsweise Ni-YSZ verwendet. Für die Kathodenschicht wird ein persoskitisches Oxid, z.B. LSM, eingesetzt.

Die einzelnen Drähte des Gestrickes sind durch einen Verschweißvorgang miteinander verbunden, so dass ein möglichst geringer elektrischer Widerstand zur Abführung des Stromes erreicht ist.

An der Unterseite des Gestrickes 10 sind Kanäle 16 ausgebildet, die zu einer Homogenisierung der Stoffumsätze und der Energiefreisetzung führen. Diese Kanäle sind in Fig. 2 nochmals dargestellt und dort mit den Bezugsziffern 20 bezeichnet. In Fig. 2 ist eine Unteransicht des Gestrickes 10 aus Fig. 1 dargestellt, wobei die Kanäle in Strömungsrichtung (dargestellt durch die Pfeile 24) des gasförmigen Reaktanden sich querschnittsmäßig aufweiten. Mit dieser Aufweitung wird die Geschwindigkeit der Brenngasströmung verringert und damit einhergehend der statische Druck der Reaktanden über den Strömungsweg durch die Anode vergleichmäßigt. Daraus resultiert eine Vergleichmäßigung der Leistungsdichte über die gesamte Brennstoffzelle.

In Fig. 1 ist die aus Gestrick und CEA-Schicht bestehende Einzelzelle auf einer Bipolarplatte 14 angeordnet. Durch Aneinanderreihung solcher Bipolarplatten/Gestrick-CEA-Zellen kann ein beliebiger Stack von Einzelzellen kombiniert werden, der dann insgesamt den Kernbereich der Brennstoffzellen-APU bildet. Natürlich muss - in bekannter Weise - noch dafür gesorgt werden, dass zwischen einer angrenzenden Biplarplatte und einer Kathodenschicht ebenfalls ein Strömungskanal gebildet ist. Auch dies kann beispielsweise durch eine Gestrickeinlage herbeigeführt werden. Überdies ist eine gasdichte Abdichtung zwischen den einzelnen Einzelzellen zu gewährleisten und eine Zuführung des elektrischen Stromes – beispielsweise

über eine kathodenseitige Gestrickeinlage oder eine Leitpaste - sicherzustellen. Auf diese Merkmale wird jedoch vorliegend nicht näher eingegangen, da sie aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt sind.

Um die anhand der Fig. 1 und 2 beschriebene Einzelzelle herstellen zu können, wird beispielsweise ein Verfahren angewandt, wie es nachfolgend anhand der Fig. 3 beschrieben wird. In Fig. 3 wird ein einzelner kontinuierlicher Draht 12 (alternativ auch mehrere Drähte gleichzeitig) in eine Strickvorrichtung 15 eingebracht und dort entsprechend der Vorgaben zu einem Gestrickband 52 verstrickt, welches die Strickvorrichtung 50 kontinuierlich verlässt. Je nach Verstrickung kann eine in oben beschriebener Weise Quer- oder Dickengradierung in das Gestrick eingebracht sein. Überdies werden durch die Drahtbeschaffenheit die Eigenschaften des Gestricks, insbesondere in chemischer Hinsicht, bestimmt. Das kontinuierliche bandartige Gestrick wird als nächstes einer Rolleneinheit, bestehend aus einer oberen Rolle 53 und einer unteren Rolle 54 zugeführt, in der es gewalzt wird. Die Rollen 53 und 54 besitzen jedoch eine Mehrfachfunktion. So weist die obere Rolle Prägestempel auf, die quer zur Durchlaufrichtung des Gestrickbandes 52 ausgerichtet sind und abwechselnd divergente Strömungskanäle (wie in Fig. 2 gezeigt) in das Gestrick einprägen. Die beiden elektrisch leitenden Rollen 53 und 54 werden überdies mit Strom beaufschlagt, so dass es beim Durchlaufen des Gestrickes zu einer Verschweißung der aneinanderliegenden Drähte kommt. Dadurch wird – wie oben bereits erwähnt – ein besonders niedriger ohmscher Widerstand innerhalb des Gestrickes erreicht, was sich positiv für die Abführung der Elektronen aus der Brennstoffzelle auswirkt. Das so behandelte Gestrickband 56 wird sodann über einen dichten Untergrund 58 geführt und von der entgegengesetzten Seite in einem Beschichtungsprozess I mittels eines Plasmaspritzverfahrens mit einem Anodenmaterial durchstrahlt. Das Anodenmaterial setzt sich im Bereich des dichten Untergrundes an der dortigen Oberfläche des Metallgestrickes fest (Deposition) und bildet so eine erste Oberflächenschicht des Gestrickes, die gleichzeitig anodenmäßig genutzt wird. Um eine Verbindung des Anodenmaterials mit dem festen Untergrund zu vermeiden, kann dieser mit einem Trennmittel versehen sein. Auch der Beschichtungsprozess I erfolgt kontinuierlich. Als Verdichtungsmaterial wird dabei Nickel oder ein Nickellegierungs-ZrO_2-Gemisch verwendet. Nach dem Umlenken des anodenseitig bereits mit einer dünnen Schicht versehenen Gestrickbandes an der Umlenkrolle 60 erfolgt in einem

weiteren Verfahrensschritt II ein nochmaliges Aufbringen einer sehr dünnen Anodenschicht, die sich mit der vorher in dem Verfahrensschritt I aufgebrachten Anodenschicht verbindet und die Gesamtanode bildet. Durch diesen Verfahrensschritt II wird eine besonders glatte Anodenoberfläche erreicht. Insgesamt kann mit der Vorgehensweise aus den Verfahrensschritten I und II eine sehr dünne, jedoch dichte und glatte Anodenoberfläche erzielt werden.

Nachfolgend wird im Verfahrensschritt III, ebenfalls mittels eines Plasmaspritzverfahrens, der Elektrolyt aufgetragen und in einem Verfahrensschritt IV das Kathodenmaterial.

Bei der Anwendung des Plasmaspritzens wird in diesem Fall eine Gleichspannungsanregung verwendet, wobei das jeweilige Schichtmaterial in Form eines Pulvers zur Verfügung gestellt wird. Alle Verfahrensschritte I, II, III und IV laufen kontinuierlich bei einem ständig fortlaufenden Gewebeband ab.

Zwischen den einzelnen Herstellungsschritten können noch Reinigungsschritte vorgesehen sein. Überdies erfolgen die jeweiligen thermischen Spritzprozesse in getrennten Kammern mit Schleusen und vorzugsweise unter Schutzgasatmosphäre, so dass Oxidation und wechselseitige Verunreinigungen möglichst vermieden werden können. Am Ende des Herstellungsverfahrens können einzelne Einzelzellen-Platten durch Konfektionierung des beschichteten Gestrickbandes, beispielsweise durch Schneiden (Laser, Wasserstrahl) gewonnen werden. Diese Einzelzellen können dann zu einem Brennstoffzellen-Stack weiterverarbeitet werden. Dabei sind Verfahrensschritte wie Fixieren, Abdichten, Kontaktieren etc. durchzuführen.

Das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine einfache und extrem kostengünstige Herstellungsmöglichkeit für Brennstoffzellen-Einzelzellen, die besonders günstige Eigenschaften in Bezug auf thermomechanische Spannungen aufweisen und insbesondere auch für den nicht-stationären Einsatz geeignet sind.

Natürlich kann man alternativ zu dem oben beschriebenen kontinuierlichen Herstellverfahren auch auf bekannte Herstellverfahren zurückgreifen. So ist es möglich, zuerst Gestrickbänder zu stricken und diese dann zu konfektionieren (z.B. wickeln

und legen der Bänder). Nach dem Verpressen der konfektionierten Teile zu Plattenbauteilen in sogenannten Pressformen kann dann eine Brems- oder Trägerschicht aufgebracht werden. Danach können in weiteren Schritten die Beschichtungen für die Elektroden und den Elektrolyten erfolgen.

Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung einer solchen Brennstoffzelle

Patentansprüche:

1. Brennstoffzelle umfassend einen Stack aus zumindest einer Einzelzelle mit Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit und zumindest einer Bipolarplatte, dadurch gekennzeichnet, dass die Einzelzelle ein metallisches Gestrick umfasst, auf das die Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit aufgebracht ist.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Gestrick hinsichtlich seiner Dicke einen gradierten Strömungswiderstand ausbildet.

3. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gradierung durch eine Veränderung der Drahtstärke ausgebildet ist.

4. Brennstoffzelle nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gradierung durch eine bei der Herstellung des Gestrickes unterschiedlich gewählte Maschen- und/oder Materialdichte ausgebildet ist.

5. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Gradierung durch eine Änderung der Maschenform und/oder der Oberflächenbeschaffenheit der Schlingen erreicht ist.

6. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Gestrickdrähte aus Nickel, ferritischen oder austenitischen Legierungen, aus Edelstahl besteht oder solche Bestandteile aufweist.

7. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Gestrickdraht zumindest teilweise mit einem korrosionsbeständigen Material überzogen ist.

8. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Drähte aus unterschiedlichen Materialien in dem Gestrick kombiniert sind.

9. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass auf der Anoden-Elektrolyt-Kathoden Seite auf dem Gestrick oder in dem Gestrick eine Spritzsperre oder Strahl-Bremse vorgesehen ist.

10. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass auf der Anoden-Seite in das Gestrick oder auf das Gestrick ein Drahtgitter oder ein Drahtgewebe, insbesondere metallisch, ein- oder aufgebracht ist.

11. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Randleisten oder Randstreifen in das Gestrick eingearbeitet sind.

12. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Drähte des Gestrickes an den Berührungs- und Anlagepunkten fest miteinander verbunden sind.

13. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese Verbindung durch Verkleben, Verlöten, Versintern oder Verschweißen erfolgt.



14. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gestrick in Strömungsrichtung eine wirksame Gradierung (Quergradierung) aufweist.

15. Brennstoffzelle nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Quergradierung eine Veränderung des Strömungsquerschnittes, insbesondere eine Aufweitung des Strömungsquerschnittes erreicht ist.

16. Brennstoffzelle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Quergradierung durch Einarbeitung divergenter Kanäle mittels des Strickvorganges erreicht ist.



17. Brennstoffzelle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Quergradierung durch Einarbeitung divergenter Kanäle durch Einprägung oder Einpressung erreicht ist.

18. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass sich das Gestrick bezüglich seiner Drahtzusammensetzung ändert.

19. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass auf das Gestrick zunächst die Anode, auf die Anode der Elektrolyt und auf den Elektrolyt die Kathode aufgebracht ist.

20. Brennstoffzelle nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Basis für den Anodenaufbau Nickel, eine Nickellegierung oder eine Nickel-Aluminium-Legierung verwendet ist.

21. Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzelle, die einen Stack aus zumindest eine Einzelzelle mit Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit und zumindest einer Bipolarplatte umfasst, wobei die zumindest eine Einzelzelle ein metallisches Gestrick umfasst, auf das die Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit aufgebracht ist, durch die Schritte:

- Herstellung eines Gestrickes aus metallischen Drähten,
- Nachfolgendes Aufbringen der Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit auf das Gestrick.

22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass beim nachfolgenden Aufbringen der Anoden-Elektroly-Kathoden-Einheit nacheinander

- eine erste Elektrode (Anode oder Kathode) auf das Gestrick aufgebracht wird,
- danach der Elektrolyt auf die erste Elektrode aufgebracht wird und
- anschließend eine zweite Elektrode (Kathode oder Anode) auf den Elektrolyten aufgebracht wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 oder 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Maschenweite während des Strickvorganges derart verändert wird, dass sich eine dickenmäßige Gradierung des Gestrickes ergibt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Drahtstärke während des Strickvorganges derart verändert wird, dass sich eine dickenmäßige Gradierung des Gestrickes ergibt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Schlingendichte während des Strickvorganges derart verändert wird, dass sich eine Gradierung des Gestrickes in dessen Dickenrichtung ergibt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 25,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Schlingenwölbung und/oder die Maschenform während des Strickvorganges derart verändert wird, dass sich eine dickenmäßige Gradierung des Gestrickes ergibt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 26,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Drähte für das Gestrick vor, während oder nach dem Strickvorgang mit einem korrosionsbeständigem Material überzogen werden.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 27,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor dem Strickvorgang Drähte aus unterschiedlichem Material miteinander kombiniert werden.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 28,
dadurch gekennzeichnet,
dass während oder nach dem Strickvorgang und vor dem Aufbringen der ersten Elektrode in oder auf das Gestrick eine Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse auf die Oberfläche des Gestrickes oder in das Gestrick in die Nähe dessen Oberfläche auf- oder eingebracht wird.

30. Verfahren nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet,
dass Drähte, insbesondere aus einem später wieder herauslösbaren Material, in das Gestrick eingearbeitet, insbesondere eingewoben oder eingestrickt werden.

31. Verfahren nach Anspruch 30,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Drähte aus Aluminium bestehen.

32. Verfahren nach Anspruch 31,
dadurch gekennzeichnet,
dass zeitlich nach dem Aufbringen des ersten Elektrolyten auf das Gestrick die Aluminium-Drähte mittels Kalilauge ausgewaschen werden.

33. Verfahren nach Anspruch 30,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Drähte zumindest im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehen.

34. Verfahren nach Anspruch 33,
dadurch gekennzeichnet,
dass zeitlich nach dem Aufbringen der ersten Elektrodenschicht auf das Gestrick die zumindest im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehenden Drähte mittels Sauerstoff oder Wasserstoff herausgelöst oder herausreagiert werden.

35. Verfahren nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse eine Graphitschlempe auf der Elektrodenseite in das Gestrick eingebracht und getrocknet wird.

36. Verfahren nach Anspruch 35,
dadurch gekennzeichnet,
dass zeitlich während oder nach dem Aufbringen der ersten Elektrodenschicht auf das Gestrick die Graphitschicht ausgebrannt wird.

37. Verfahren nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse eine Graphitfolie auf der Elektrodenseite auf oder in das Gestrick eingebracht, insbesondere eingewalzt, wird.

38. Verfahren nach Anspruch 37,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Abbürsten der oberen Gestrickschlingen zur besseren Kontaktierung erfolgt.

39. Verfahren nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse eine keramische oder metallische Schlempe in das Gestrick eingebracht wird.

40. Verfahren nach Anspruch 39,
dadurch gekennzeichnet,
dass zeitlich während oder nach dem Aufbringen der ersten Elektrodeschicht oder der keramischen Verbundstruktur auf das Gestrick die keramische Schlempe ausgewaschen wird.

41. Verfahren nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Gestrick auf einen dichten Untergrund aufgelegt wird und die Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse mittels einem thermischen Spritzverfahren hergestellt wird, wobei mittels Durchstrahlen des Gestricks eine Deposition nahe des dichten Untergrunds herbeigeführt wird.

42. Verfahren nach Anspruch 41,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Deposition bereits Teil der Anode ist.

43. Verfahren nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zwischenräume der anodennahe Gestricklage über eine mit Porenbildnern versetzte Edelstahl-Paste aufgefüllt wird.

44. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 43,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Elektrode, insbesondere die Anode, mit einem thermischen Beschichtungsverfahren auf das Gestrick auf aufgebracht werden, wobei die Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse ein übermäßiges Eindringen des Elektrodenmaterial in das Gestrick verhindert.

45. Verfahren nach Anspruch 44,
dadurch gekennzeichnet,
dass als thermisches Beschichtungsverfahren ein Flammspritzverfahren oder ein Plasmaspritzverfahren verwendet wird.

46. Verfahren nach Anspruch 45,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Plasmaspritzverfahren ein atmosphärisches Plasmaspritzen, ein Vakuum-Plasmaspritzen (VPS) oder ein Low Pressure Plasmaspritzverfahren (LPPS) verwendet wird.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 45 oder 46,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Plasmen durch Gleichspannungsanregung oder induktive Hochfrequenzanregung erzeugt werden.

48. Verfahren nach einem der Ansprüche 45 bis 47,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Schichterzeugung Pulver, Suspensionen, flüssige und/oder gasförmige Ausgangsstoffe verwendet werden.

49. Verfahren nach einem der Ansprüche 45 bis 48,
dadurch gekennzeichnet,
dass als die Plasmaquellen mit Hochgeschwindigkeitsdüsen versehen sind und die Anoden-, Elektrolyt- und/oder Kathodenschichten bei einem Druck von unter 1 bar erzeugt werden.

50. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 49,
dadurch gekennzeichnet,
dass als erste Schicht auf das Gestrick eine Anodengrundschicht aufgebracht wird, auf der die aktive Anode aufgetragen wird.

51. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 50,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Material für die Anodengrundschicht Nickel, eine Nickel-Legierung oder eine Nickel-Aluminium-Legierung verwendet wird.

52. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 51,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor einem thermischen Beschichtungsvorgang des Gestrickes festigkeitserhöhende Elemente in das Gestrick eingearbeitet werden.

53. Verfahren nach Anspruch 52,
dadurch gekennzeichnet,

dass als festigkeitserhöhendes Element ein metallisches Drahtgerippe, ein Drahtgewebe oder Drahtgitter in das Gestrick eingearbeitet werden.

54. Verfahren nach Anspruch 53,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Drahtgitter einen Drahtabstand von 0,5 mm bis 20 mm besitzt.

55. Verfahren nach Anspruch 52,
dadurch gekennzeichnet,
dass als festigkeitserhöhende Elemente Längsdrähte in das Gestrick eingearbeitet werden.

56. Verfahren nach einem der Ansprüche 52 bis 55,
dadurch gekennzeichnet,
dass Randleisten oder Randstreifen, insbesondere aus Metallfolie, in das Gestrick eingearbeitet werden.

57. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 56,
dadurch gekennzeichnet,
dass die aneinanderliegenden Drähte des Gestrickes miteinander verbunden werden.

58. Verfahren nach Anspruch 57,
dadurch gekennzeichnet,
dass das die Verbindung durch Verkleben, Verlöten, Versintern oder Verschweißen herbeigeführt wird.

59. Verfahren nach Anspruch 58,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Verschweißung durch Widerstandsschweißen erfolgt.

60. Verfahren nach Anspruch 59,
dadurch gekennzeichnet,

dass nach der Herstellung des Gestrickes zwei metallische Elektroden an die Ober- und Unterseite des Gestrickes angelegt und, insbesondere in einer Schutzgasatmosphäre, mit einem Stromimpuls beaufschlagt werden.

61. Verfahren nach Anspruch 60,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Gestrick durch zwei Linearelektroden, Platten oder Rollen zur kontinuierlichen Schweißung kontinuierlich hindurchgeführt wird.

62. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 61,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Gestrick bei oder nach seiner Herstellung bezüglich der später angeordneten Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Ebene parallel mit einer Gradierung (Quergradierung) ausgebildet wird.

63. Verfahren nach Anspruch 62,
dadurch gekennzeichnet,
dass divergente Kanäle mit einem sich in Richtung der Gradierung verändernden Strömungsquerschnitt ausgebildet werden.

64. Verfahren nach Anspruch 63,
dadurch gekennzeichnet,
dass die divergenten Kanäle beim Strickvorgang durch eine entsprechende Wahl der Drahtdicke, der Maschendichte, der Drahtstärke und/oder der Schlingenform ausgebildet werden.

65. Verfahren nach Anspruch 63,
dadurch gekennzeichnet,
dass die divergenten Kanäle nach dem Strickvorgang durch Einprägen oder Einpressen gebildet werden.

66. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 65,
dadurch gekennzeichnet,

dass das Gestrick bei einzelnen Arbeitsschritten, insbesondere über einer konvexen Untergrundoberfläche, gespannt wird.

67. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 66,
dadurch gekennzeichnet,
das Gestrick kontinuierlich bandartig gefertigt wird und dass sich die nachfolgenden Herstellungsschritte, wie Prägen, Verdichten, Verbinden der aneinanderliegenden Gestrickschlaufen, Auf- oder Einbringen der Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse, Aufbringen der ersten Elektrolytschicht, Auslösen der Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse, Aufbringen der Elektrolytschicht, Aufbringen der Kathoden-Schicht und/oder Konfektionieren der Einzelzellen durch Trennen des so entstandenen Bandes, in kontinuierlicher Arbeitweise mit nacheinander ablaufenden Arbeitsschritten anschließen.

Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung einer solchen Brennstoffzelle

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Zur Herstellung einer Einzelzelle wird zuerst ein Gestrick aus einem oder mehreren metallischen Drähten hergestellt, auf welches nachfolgend eine Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit schicht- und schrittweise aufgebracht wird. Aus den Einzelzellen kann dann ein Brennstoffzellenstack zusammengesetzt werden, wobei die Einzelzellen durch Bipolarplatten getrennt sind.

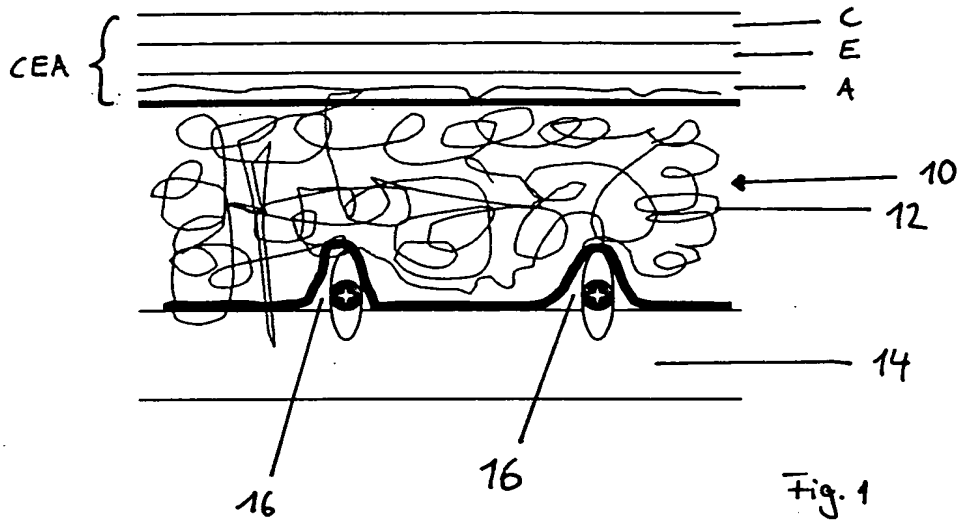


Fig. 1

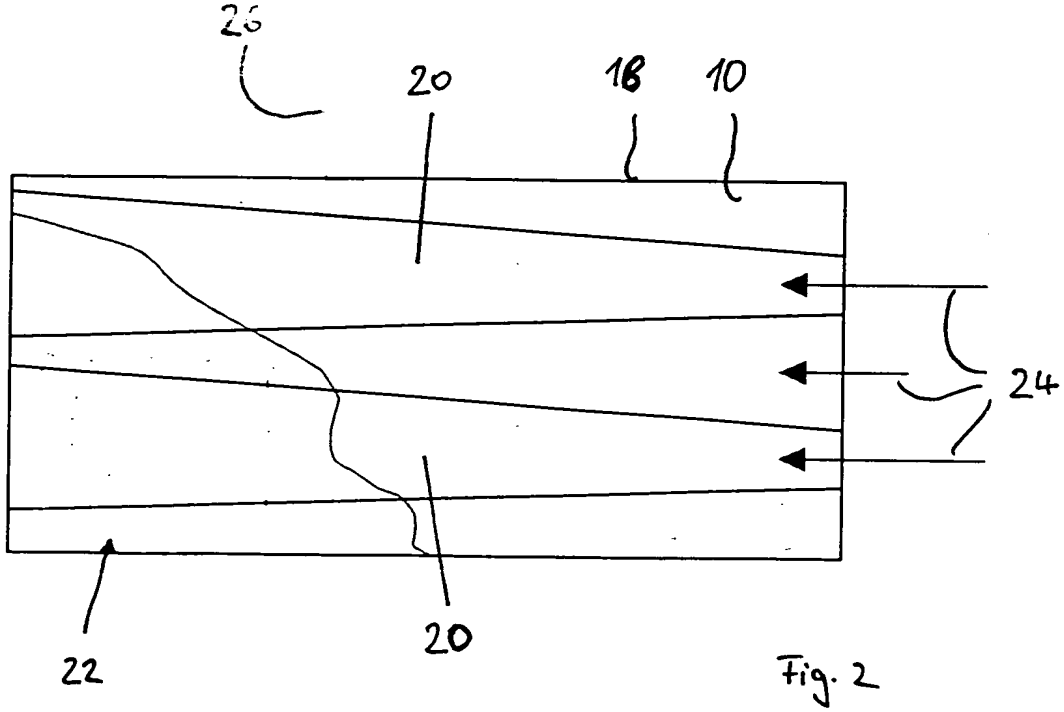


Fig. 2

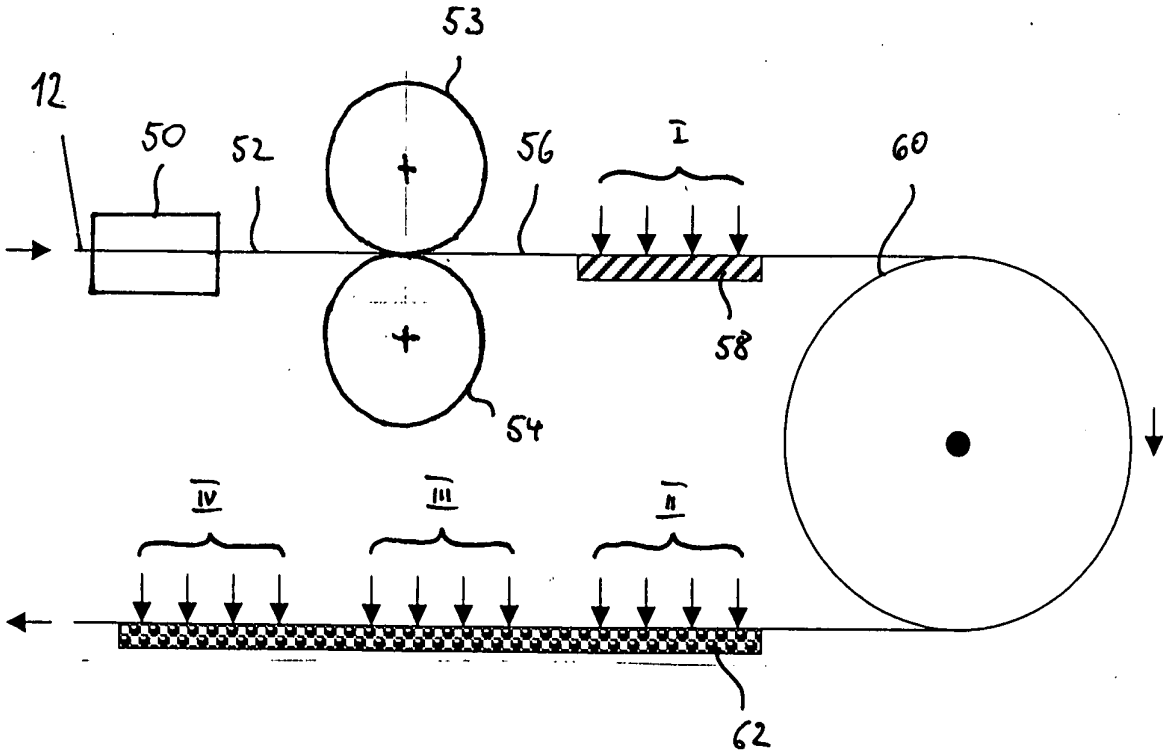


Fig. 3